

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-327102
(P2002-327102A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L 33/24		C 0 8 L 33/24	4 C 0 7 6
A 6 1 K 7/00		A 6 1 K 7/00	J 4 C 0 8 3
47/32		47/32	4 H 0 0 3
C 0 8 F 2/08		C 0 8 F 2/08	4 J 0 0 2
2/44		2/44	C 4 J 0 1 1
審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-296004(P2001-296004)

(22) 出願日 平成13年9月27日 (2001. 9. 27)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 1 8. 8

(32) 優先日 平成12年12月1日 (2000. 12. 1)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 1 9. 6

(32) 優先日 平成12年12月1日 (2000. 12. 1)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(31) 優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 2 2. 6

(32) 優先日 平成12年12月1日 (2000. 12. 1)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 597109656

クラリアント・ゲゼルシャフト・ミト・ベ

シユレンクテル・ハフツング

ドイツ連邦共和国、65929 フランクフル

ト・アム・マイン、プリューニングストラ

ーセ、50

(74) 代理人 100069556

弁理士 江崎 光史 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリロイルジメチルタウリン酸をベースとするコポリマーおよび相乗作用添加物を含有する組成物

(57) 【要約】 (修正有)

る組成物。

【課題】 優れた熱会合挙動を示し増粘剤として優れている、アクリロイルジメチルタウリン酸をベースとするコポリマーと相乗作用添加物を含有する組成物の提供。

【解決手段】 I) A) アクリロイルジメチルタウリン酸および/またはアクリロイルジメチルタウレート;

B) オレフィン性不飽和の非カチオン性の架橋し得る感熱性のモノマー;

C) オレフィン性不飽和のカチオン性モノマー;

D) ラジカル重合性の珪素含有成分;

E) ラジカル重合性の弗素含有成分;

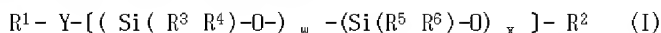
F) 感熱性の巨大分子モノマー; をラジカル共重合することによって得られ、

G) この共重合がポリマー性添加物の存在下に行なわれ、成分A) がB) ~ G) の群から選択される少なくとも1種類の成分と共重合し、B) ~ G) の群から選択される少なくとも1種類の構造要素が感熱性を有する条件で共重合により得られる少なくとも1種類の水溶性または水膨潤性コポリマーと(II) アニオン性、カチオン性、非イオン性およびベタイン性界面活性剤とを含有す

【特許請求の範囲】

【請求項1】 I) A) アクリロイルジメチルタウリン酸および／またはアクリロイルジメチルタウレート；
 B) 場合によっては1種類以上の他のオレフィン性不飽和の非カチオン性の、場合によっては架橋し得る場合によっては感熱性のモノマー：このモノマーは酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして500 g/molより小さい分子量を有する；
 C) 場合によっては1種類以上のオレフィン性不飽和のカチオン性モノマー、このモノマーは酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして500 g/molより小さい分子量を有する；
 D) 場合によっては1種類以上の少なくとも単官能性で、ラジカル重合性の珪素含有成分；
 E) 場合によっては1種類以上の少なくとも単官能性で、ラジカル重合性の弗素含有成分；
 F) 場合によっては、200 g/mol以上の数平均分子量を有する1種類以上の場合によっては感熱性の巨大分子モノマー；をラジカル共重合することによって得られ、
 G) その際にこの共重合が場合によっては200 g/mol～10⁹ g/molの数平均分子量を有する少なくとも1種類のポリマー性添加物の存在下に行なわれ、
 H) しかも成分A) がB)～G)の群から選択される少なくとも1種類の成分と共重合し、その際にB)～G)の群から選択される少なくとも1種類の構造要素が感熱性を有するという前提条件のもとで上記共重合を行なうことで得られる少なくとも1種類の水溶性または水膨潤性コポリマー

(II) アニオン性、カチオン性、非イオン性およびベタ



〔式中、R¹ はビニル、アリル、メタアリル、メチルビニル、アクリル、メタクリル、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基であり；Yは化学ブリッジ、特に-O-、化学ブリッジ、特に-O-、-C(O)-、-C(O)-O-、-S-、-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-OH、-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-、-O-SO₂-O-、-O-S(O)-O-、-PH-、-P(CH₃)-、-PO₃-、-NH-、-N(CH₃)-、-O-(C₁～C₅₀)アルキル-O-、-O-フェニル-O-、-O-ベンジル-O-、-O-(C₅～C₈)シクロアルキル-O-、-O-(C₁～C₅₀)アルケニル-O-、-O-(CH(CH₃)-CH₂-O)_n-、-O-(CH₂-CH₂-O)_n-および-O-[CH-CH₂-O]_n-[CH₂-CH₂-O]_m〕。-であり、その際にn、mおよびoは互いに無関係に0～200の数を意味し；R³、R⁴、R⁵およびR⁶は互いに無関係に-CH₃、-O-CH₃、-C₆H₅または-O-C₆H₅を意味し；wおよびxは0～5

イン性界面活性剤の群から選択される少なくとも1種類の相乗作用添加物を含有する組成物。

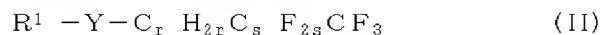
【請求項2】 コモノマーB) が不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の塩、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸と炭素原子数1～22の脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族アルコールとのエステル、開鎖N-ビニルアミド、3～9の環員数の環を持つ環状N-ビニルアミド、アクリル酸のアミド、メタクリル酸のアミド、置換されたアクリル酸のアミド、置換されたメタクリル酸のアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、酢酸ビニル；スチレン、アクリルニトリル、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、四フッ化エチレン、ビニルホスホン酸またはそれらのエステルまたは塩、ビニルスルホン酸またはそのエステルまたは塩、アリルホスホン酸またはそのエステルまたは塩および／またはメタアリルスルホン酸またはそのエステルまたは塩である請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 コモノマーC) がジアリルジメチルアンモニウムクロライド、〔2-(メタクリロイルオキシ)エチル〕トリメチルアンモニウムクロライド、〔2-(アクリロイルオキシ)エチル〕トリメチルアンモニウムクロライド、〔2-メタクリルアミドエチル〕トリメチルアンモニウムクロライド、〔2-(アクリルアミド)エチル〕トリメチルアンモニウムクロライド、N-メチル-2-ビニルピリジニウムクロライドおよび／またはN-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライドである請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 珪素含有成分D) が式(I)

00の数を意味し、その際にwまたはxは0より大きくなければならず；R² はそれぞれ炭素原子数1～50の飽和または不飽和の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族または芳香族残基または式-OH、-NH₂、-N(CH₃)₂、-R⁷ または-Z-R¹ で表される基であり、その際にZおよびR¹ は上述の意味を有しそしてR⁷ は式-O-Si(CH₃)₃、-O-Si(フェニル)₃、-O-Si(O-Si(CH₃)₃)₂CH₃ および-O-Si(O-Si(フェニル)₃)₂フェニルを意味するで表される化合物である請求項1～3のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項5】 弗素含有成分E) が式(II)



〔式中、R¹ はビニル系不飽和化合物の群からの重合性官能基、特にビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル、メタクリル、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基であり；Yは化学ブリッジ、特に-O-、-C(O)-、-C(O)-O-、-S-、-O-CH₂-CH

(O-) -CH₂ OH、-O-CH₂ -CH(OH) -CH₂ -O-、-O-SO₂ -O-、-O-S(O) -O-、-PH-、-P(CH₃) -、-PO₃ -、-NH-、-N(CH₃) -、-O-(C₁ ~C₅₀) アルキル-O-、-O-フェニル-O-、-O-ベンジル-O-、-O-(C₅ ~C₈) シクロアルキル-O-、-O-(C₁ ~C₅₀) アルケニル-O-、-O-(CH(C₂H₅)-CH₂-O)_n -、-O-(CH₂-CH₂-R¹-Y-[(A)_v - (B)_w - (C)_x - (D)_z] -R² (III)

[式中、R¹ はビニル系不飽和化合物の群からの重合性官能基、特にビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル、メタクリル、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基であり；Yはブリッジ基、特に-O-、-S-、-C(O)-、-C(O)-O-、-O-CH₂-CH(O)-CH₂ OH、-O-CH₂-CH(OH)-CH₂ O-、-O-SO₂ -O-、-O-SO-O-、-PH-、-P(CH₃) -、-PO₃ -、-NH-および-N(CH₃) -であり、A、B、CおよびDは互いに無関係に別個の化学的繰返し単位であり、特にアクリルアミド、メタクリルアミド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、AMPS、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、アクリルニトリル、マレイン酸、酢酸ビニル、スチレン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、イソブテン、ジエチルアクリルアミドおよびジイソプロピルアクリルアミド、特にエチレンオキシド、プロピレンオキシドに由来するものであり、v、w、xおよびzは互いに無関係に0~500、好ましくは1~30であり、v、w、xおよびzの合計は平均して≧1でありそしてR² は直鎖状または枝分かれした脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族の(C₁ ~C₅₀) 炭化水素残基、OH、-NH₂ または-N(CH₃)₂ であるかまたは[-Y-R¹] である。] で表される化合物である請求項1~5のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項7】 ポリマー性添加物G) がN-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、N-ビニルカプロラクトン、N-ビニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルモルホリド、ヒドロキシメチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド(DADMAC) および/または[2-(メタアクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド(MAPTAC) のホモ-またはコポリマー；ポリアルキレングリコールおよび/またはアルキルポリグリコールである請求項1~6のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項8】 共重合を少なくとも1種類のポリマー性添加物G) の存在下で行なう請求項1~7のいずれか一

つに記載の組成物。
【請求項9】 コポリマーが架橋されている請求項1~8のいずれか一つに記載の組成物。
【請求項10】 コポリマーを第三ブタノール中での沈殿重合によって製造される請求項1~9のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項6】 巨大分子モノマーF) が式(III)

つに記載の組成物。

【請求項9】 コポリマーが架橋されている請求項1~8のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項10】 コポリマーを第三ブタノール中での沈殿重合によって製造される請求項1~9のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項11】 相乗作用添加物がポリアルキレングリコール、アルキルポリグリコール、エーテルスルファート、好ましくはアルキルエーテルスルファート、特に好ましくはラウリルエーテルスルファート、アルキルクワット(Alkylquats)、好ましくはべヘニルクワット、ココアミジプロピルベタイン、および/またはエーテルスルファート/ベタイン混合物である請求項1~10のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項12】 相乗作用添加物が300g/mol以上の分子量を有するPEGおよびMPEGおよび/または(C₄ ~C₂₂) アルキル鎖を持つ水溶性アルキルポリグリコールである請求項11に記載の組成物。

【請求項13】 コポリマーと相乗作用物質との重量比が1:1000~1000:1、好ましくは1:100~100:1、特に好ましくは1:10~10:1である請求項1~12のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項14】 油田化学、化粧品、皮膚用剤、薬剤、洗剤、洗浄剤および植物保護剤である請求項1~13のいずれか一つに記載の組成物。

【請求項15】 増粘剤として請求項1~13のいずれか一つに記載の組成物を用いる方法。

【請求項16】 剤を請求項1~13のいずれか一つに記載の少なくとも1種類の組成物と混合することを特徴とする、剤の増粘法。

【請求項17】 請求項1~12のいずれか一つに記載の成分I) を含有する剤を請求項1~12のいずれか一つに記載の少なくとも1種類の成分II) と混合することを特徴とする剤の増粘法。

【請求項18】 請求項1~12のいずれか一つに記載の少なくとも1種類の成分II) を含有する剤を請求項1~12のいずれか一つに記載の成分I) と混合することを特徴とする、剤の増粘法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリロイルジメチル

タウリン酸をベースとするコポリマー、およびアニオン系、カチオン系、非イオン系およびベタインから選択される相乗作用添加物を含有する組成物に関する。この組成物は優れた熱会合挙動を示しそして増粘剤として卓越的に優れている。

【0002】

【従来の技術】近年、水溶性ポリマーは工業および科学の分野でますます重要になっている。高分子電解質は量的には毎年の総生産量の非常に大きな部分を占めている。このものは例えば製紙加工、洗剤工業、繊維加工、石油採掘においてまたは重要な化粧料原料として使用されている。

【0003】化粧料の分野では高分子電解質が重要な役割を果たしている。この分野では界面活性のある水溶性物質の他に水性および油性の増粘性系の需要が大きい。このような増粘剤、特にポリアクリル酸をベースとして製造される“超吸収剤 (Superabsorber)”は70年代に開発されてから衛生分野ではもはや不可欠のものと考えられている。その架橋したバリエーションでは部分的にまたは完全に中和されたポリアクリル酸およびその水溶性コポリマーが多く化粧料配合において増粘性付与材として使用されている。可能な多岐にわたる構造およびそれに関連した多様な用途分野は特に70年代の中頃から全世界で出願された多数の特許文献に開示されている。

【0004】90年代には2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 (AMPS) あるいはその塩をベースとする新しい増粘剤が市場に提供された (ヨーロッパ特許第816, 403号明細書および国際特許第98/00094号明細書)。ホモポリマーとしてもコポリマーの状態でも (^(R) Aristoflex AVC、製造元: Clariant GmbH) この種の増粘剤が相応するポリカルボキシレート (Carbopole) よりも多くの点で優れている。例えばAMPSをベースとする増粘剤系はpH6以下のpH域、要するに慣用のポリカルボキシレート増粘剤ではもはや加工できないpH域で優れた性質を示す。更にアクリロイルジメチルタウリン酸増粘剤の独特のミクロゲル構造は特に快い皮膚感触をもたらす。容易に加工できそして主モノマーが有利にも無毒である点がこの増粘剤に多くの潜在用途を与えている。

【0005】近年には年々新しい増粘剤のコンセプトを持つ物が市場で要求されている。この場合、2種類の異なった性質を1種類のポリマーに組み込み、それによって新しい用途領域が開拓された。増粘性乳化剤または分散剤はこれらの新しい物質群のたったの2つの例である。商品名としてPemulene (^(R) TR-1およびTR-2 (製造元: BF-Goodrich) またはAculyn (^(R) タイプ (製造元: Rohm& Hass)) を挙げることができる。従来のこれら全ての製品は慣用のポリアクリレー

トを疎水性変成した物質をベースとしている。

【0006】

【発明の構成】驚くべきことに本発明者は、アクリロイルジメチルタウリン酸 (AMPS) および/またはアクリロイルジメチルタウレートをベースとする新しい種類のコポリマーがアニオン性、カチオン性、ベタイン系および非イオン性界面活性剤の群から選択されるいわゆる相乗作用添加物との組合せで水性および有機性水性媒体中において可逆的な熱的会合作用を発揮し、このことが特定の域値温度以上で粘度を著しく増加させることを発見した。上記コポリマーおよび相乗作用添加物を含有する組成物は増粘剤として卓越的に適している。この熱的粘性化は有利にも多量に電解質を含有する調製物も実現し得る。

【0007】本発明の対象は、

- I) A) アクリロイルジメチルタウリン酸および/またはアクリロイルジメチルタウレート;
- B) 場合によっては1種類以上の他のオレフィン性不飽和の非カチオン性の、場合によっては架橋し得る場合によっては感熱性のモノマー; このモノマーは酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして500 g/molより小さい分子量を有する;
- C) 場合によっては1種類以上のオレフィン性不飽和のカチオン性モノマー、このモノマーは酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして500 g/molより小さい分子量を有する;
- D) 場合によっては1種類以上の少なくとも単官能性で、ラジカル重合性の珪素含有成分;
- E) 場合によっては1種類以上の少なくとも単官能性で、ラジカル重合性の弗素含有成分;
- F) 場合によっては、200 g/mol以上の数平均分子量を有する1種類以上の場合によっては感熱性の巨大分子モノマー; をラジカル共重合することによって得られ、
- G) その際にこの共重合が場合によっては200 g/mol ~ 10⁹ g/molの数平均分子量を有する少なくとも1種類のポリマー性添加物の存在下に行なわれ、
- H) しかも成分A) がB) ~ G) の群から選択される少なくとも1種類の成分と共重合し、その際にB) ~ G) の群から選択される少なくとも1種類の構造要素が感熱性を有するという前提条件のもとで上記共重合を行なうことで得られる少なくとも1種類の水溶性または水膨潤性コポリマー
- II) アニオン性、カチオン性、非イオン性およびベタイン系界面活性剤の群から選択される少なくとも1種類の相乗作用添加物を含有する組成物である。

【0008】上記コポリマーは10³ g/mol ~ 10⁹ g/mol、好ましくは10⁴ ~ 10⁷ g/mol、特に好ましくは5 × 10⁴ ~ 5 × 10⁶ g/molの分子量を有する。

【0009】アクリロイルジメチルタウレートはアクリロイルジメチルタウリン酸の無機系または有機系塩である。特に Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Al^{+++} および/または NH_4^+ 塩が有利である。同様にモノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウムおよび/またはテトラアルキルアンモニウム塩が同様に特に有利である。この場合、アミンのアルキル置換基は互いに無関係に $(\text{C}_1 \sim \text{C}_{22})$ -アルキル残基または $(\text{C}_2 \sim \text{C}_{10})$ -ヒドロキシアルキル残基であるのが有利である。更に色々なエトキシル化度を有する1～3カ所でエトキシル化されたアンモニウム化合物も特に有利である。上記の化合物の2種以上を混合した混合物も本発明の範囲に包含される。

【0010】アクリロイルジメチルタウリン酸の中和度は0～100%であることができ、80%以上の中和度が特に有利である。

【0011】コポリマーの総重量を基準としてアクリロイルジメチルタウリン酸あるいはアクリロイルジメチルタウレートの含有量は0.1～99.9重量%、好ましくは20～99.5重量%、特に好ましくは50～98重量%である。

【0012】モノマーB)としては、その反応パラメータがアクリロイルジメチルタウリン酸および/またはアクリロイルジメチルタウレートとのその都度の反応媒体中で共重合することを許容するあらゆるオレフィン性不飽和の非カチオン性モノマーを使用することができる。

【0013】モノマーB)としては、不飽和カルボン酸およびその酸無水物および塩、並びにそれらと炭素原子数1～22の脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族アルコールとのエステルが有利である。

【0014】不飽和カルボン酸としては、特にアクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸およびセネシオ酸が特に有利である。

【0015】反対イオンとしては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{++} 、 Ca^{++} 、 Al^{+++} 、 NH_4^+ 、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウムおよび/またはテトラアルキルアンモニウム残基が有利であり、その際にアミンのアルキル置換基は互いに無関係に、3個までの $(\text{C}_2 \sim \text{C}_{10})$ -ヒドロキシアルキル残基の場合によっては有しているもよい $(\text{C}_1 \sim \text{C}_{22})$ -アルキル残基であり得る。更に色々なエトキシル化度を有する1～3カ所でエトキシル化されたアンモニウム化合物も追加的に使用することができる。カルボン酸の中和度は0～100%である。

【0016】更にモノマーB)としては、開鎖N-ビニルアミド、特にN-ビニルホルムアミド(VI F

A)、N-ビニルメチルホルムアミド、N-ビニルメチルアセトアミド(VI MA)およびN-ビニルアセトアミド; 3～9の環員数を有する環を持つ環状のN-ビニルアミド(N-ビニルラクタム)、特にN-ビニルピロリドン(NVP)およびN-ビニルカプロラクタム; アクリル酸およびメタクリル酸のアミド、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミドおよびN、N-ジイソプロピルアクリルアミド; アルコキシ化されたアクリルおよびメタクリルアミド、好ましくはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、ヒドロキシエチルメタクリルアミド、ヒドロキシプロピルメタクリルアミドおよびコハク酸モノ-[2-(メタクリロイルオキシ)エチルエステル]; N、N-ジメチルアミノメタクリレート; ジエチルアミノメチルメタクリレート; アクリルおよびメタクリルアミドグリコール酸; 2-および4-ビニルピリジン; 酢酸ビニル; メタクリル酸グリシジルエステル; スチレン; アクリルニトリル; 塩化ビニル; ステアリルアクリレート; ラウリルメタクリレート; 塩化ビニリデン; および/またはテトラフルオールエチレンがある。

【0017】モノマーB)として同様に無機酸およびその塩およびエステルも適している。有利な酸はビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸およびメタアリルスルホン酸がある。

【0018】ここに挙げた幾つかのモノマーがポリマー中で感熱性をもたらすので相応するポリマーがLCSTおよび/またはUCST特性を有することを当業者は理解している。以下のリストは感熱性を有するコポリマーを作り出すことのできる最も良く知られたモノマーであるが、これらに限定されるものではない: N、N-ジイソプロピルアクリルアミド、N-ビニルピロリドン(NVP)、メタクリル酸および酢酸ビニルあるいはポリマー中のビニルアルコール単位。

【0019】他の有利な実施態様においてはコポリマーが架橋している。即ちこれらは少なくとも2つの重合性ビニル基を有するモノマーB)を含有している。

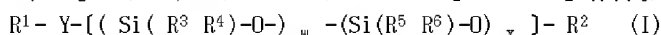
【0020】有利な架橋剤はメチレンビスアクリルアミド; メチレンビスメタクリルアミド; 不飽和のモノおよびポリカルボン酸とポリオールとのエステル、特にジアクリレートおよびトリアクリレートあるいはメタクリレート、中でもブタンジオールおよびエチレングリコールジアクリレートあるいはメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)およびトリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA); アリル化合物、好ましくはアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、ポリアリルエステル、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン; リン酸のアリルエステル; および/またはビニルホスホン酸誘導体であ

る。

【0021】架橋剤としてはトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) である。

【0022】モノマーB)の重量割合はコポリマーの総重量を基準として0~99.9重量%であり、好ましくは0.05~80重量%、特に0.05~70重量%である。

【0023】モノマーC)としては、選択された反応媒体中でアクリロイルジメチルタウリン酸またはその塩とコポリマーを生成する、カチオン電荷を有するあらゆるオレフィン性不飽和モノマーがある。この場合に得られるカチオン電荷の、鎖上の分布はランダムに、交互に、ブロック状にまたは傾斜状に存在することができる。カチオン性モノマーC)はカチオン電荷をベタイン状構造の状態と有するものも意味することを指摘しておく。本発明でのモノマーC)は、ポリマー類似の反応(例えばDMSとの反応)によって相応する第四誘導体に転化され得るアミノ官能化された前駆体でもある。モノマーC)として特に適するものはジアリルジメチルアンモニウムクロライド(DADMAC)、[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウム



で表されるものである。この場合、 R^1 はラジカル法でポリマー構造を形成するのに適するビニル性不飽和化合物の群からの重合性官能基である。有利な R^1 はビニル、アリル、メタアリル、メチルビニル、アクリル($CH_2 = CH - CO -$)、メタクリル($CH_2 = C[CH_3] - CO -$)、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基である。

【0027】反応性末端基 R^1 に珪素含有ポリマー鎖を結合させるためには、適当な化学的ブリッジYが必要とされる。特に有利なブリッジYは $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CH_2-CH(O)-CH_2-OH$ 、 $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $-O-SO_2-O-$ 、 $-O-S(O)-O-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ 、 $-PO_3-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-O-(C_1 \sim C_{50})$ アルキル $-O-$ 、 $-O-$ フェニル $-O-$ 、 $-O-$ ベンジル $-O-$ 、 $-O-(C_5 \sim C_8)$ シクロアルキル $-O-$ 、 $-O-(C_1 \sim C_{50})$ アルケニル $-O-$ 、 $-O-(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-$ 、 $-O-(CH_2-CH_2-O)_n-$ および $-O-([CH-CH_2-O]_n-[CH_2-CH_2-O]_m)-$ であり、その際にn、mおよびoは互いに無関係に0~200の数を意味しそしてEO-およびPO-単位の分布はランダムでもブロック状でもよい。

【0028】ポリマー中間部分は珪素含有繰返し単位によって表される。

【0029】残基 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は互いに無関係に $-CH_3$ 、 $-O-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ または-

クロライド(MAPTAC)、[2-(アクリロイルキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド、[2-メタクリルアミドエチル]トリメチルアンモニウムクロライド、[2-(アクリルアミド)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド、N-メチル-2-ビニルピリジニウムクロライドおよび/またはN-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライドがある。

【0024】モノマーC)の重量割合はコポリマーの総重量を基準として0.1~99.8重量%、特に0.5~30重量%、中でも1~20重量%が有利である。

【0025】重合性珪素含有成分D)は、それぞれに選択される反応条件のもとでラジカル共重合し得る少なくとも1つのエチレン性二重結合を持つあらゆる化合物である。この場合、生成されるポリマー鎖上の個々の珪素含有モノマーは必ずしもランダムに分布している必要はない。本発明においては例えばブロック(マルチブロック)構造または傾斜状構造を成していてもよい。2種類以上の種々の珪素含有代表物の組合せも可能である。2つ以上の重合活性基を持つ珪素含有成分を用いることも分岐したまたは架橋した構造をもたらす。

【0026】有利な珪素含有成分D)は式(I)

$O-C_6H_5-$ を意味する。

【0030】指数wおよびxは、互いに無関係に0~500、好ましくは10~250である化学量論係数を表す。

【0031】鎖上の繰返し単位の分布は純粹にランダムであっても、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状であってもよい。

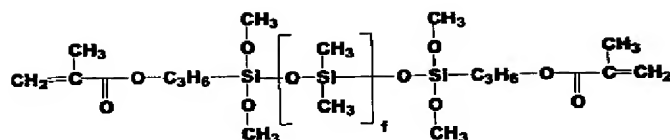
【0032】 R^2 は一方においては脂肪族、脂環式、芳香脂肪族または芳香族の($C_1 \sim C_{50}$)炭化水素残基で表すことができるし(直鎖状または分岐状)または $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-R^7$ または構造単位 $[-Z-R^1]$ であってもよい。Zおよび R^1 の両方の記号は既に説明した。 R^7 は別のSi含有基であってもよい。有利な R^7 基は $-O-Si(CH_3)_3$ 、 $-O-Si(フェニル)_3$ 、 $-O-Si(O-Si(CH_3)_3)_2-CH_3$ および $-O-Si(O-Si(フェニル)_3)_2-フェニル$ である。 R^2 が基 $[-Z-R^1]$ の要素である場合には、これは生じるポリマー構造を架橋させるために用いられ得る二官能性モノマーである。

【0033】式(I)はポリマー様の分布を有するビニル官能化された珪素含有ポリマースペシーズと記載されるだけでなく、非連続の分子量を有する規定された化合物類とも説明される。

【0034】珪素含有成分D)は次のアクリルまたはメタクリル変性された珪素含有成分であるのが特に有利である：

【0035】

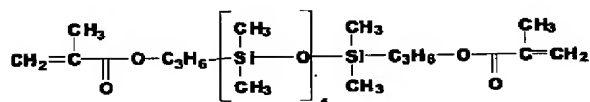
【化1】



メタクリルオキシプロピルジメチルシリルで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン（ $f = 10 \sim 500$ 、好ましくは $10 \sim 250$ ）

【0036】

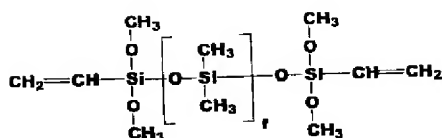
【化2】



メタクリルオキシプロピルで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン（ $f = 10 \sim 500$ 、好ましくは $10 \sim 250$ ）

【0037】

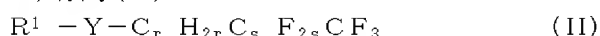
【化3】



ビニルジメトキシシリルで末端をブロックされたポリジメチルシロキサン（ $f = 10 \sim 500$ 、好ましくは $10 \sim 250$ ）。

【0038】モノマーの重量割合はコポリマーの総重量を基準として99.8重量%まで、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%である。

重合性弗素含有成分E)としては、それぞれに選択される反応条件のもとでラジカル共重合することができる少なくとも1つのオレフィン性二重結合を持つあらゆる不飽和化合物が適する。この場合、生じるポリマー鎖の上の個々の弗素含有モノマーの分布は必ずしもランダムである必要はない。本発明においては例えばブロック（マルチブロック）構造または傾斜構造を成していてもよい。2種類以上の種々の弗素含有成分の組合せも可能である。この場合当業者には、単官能性の代表物がくし形構造を形成することが明らかであり、これに対して二、三またはポリ官能性の成分E)が少なくとも部分的に架橋した構造をもたらす。有利な弗素含有成分E)は式(II)



で表されるものである。

【0039】この場合 R^1 は、ラジカル法で重合体構造を形成するのに適するビニル系不飽和化合物の群からの重合性官能基である。 R^1 は特にビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル（ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} -$ ）、メタクリル（ $\text{CH}_2 = \text{C}[\text{CH}_3] - \text{CO} -$ ）、

クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基、特にアクリルーおよびメタクリルである。

【0040】反応性末端基 R^1 に弗素含有基を結合させるために適当な化学ブリッジYが必要である。有利なブリッジYは、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{S}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{PH}-$ 、 $-\text{P}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{PO}_3-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{O}-(\text{C}_1 \sim \text{C}_{50})$ アルキル $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ フェニル $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ ベンジル $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{C}_5 \sim \text{C}_8)$ シクロアルキル $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{C}_1 \sim \text{C}_{50})$ アルケニル $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ および $-\text{O}-[\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}]_n-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_m-$ 。-であり、その際にn、mおよびoは互いに無関係に0～200の数を意味し、そしてEO-およびPO-単位の分布はランダムであってもまたはブロック状でもよい。

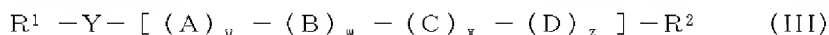
【0041】r、sは互いに無関係に0～200の数である化学量論係数である。

【0042】弗素含有成分E)として特に有利なのは、ペルフルオロヘキシルエタノール-メタクリレート、ペルフルオロヘキソイルプロパノール-メタクリレート、ペルフルオロオクチルエタノール-メタクリレート、ペルフルオロオクチプロパノール-メタクリレート、ペルフルオロヘキシルエタノールリポリグリコールエーテル-メタクリレート、ペルフルオロヘキソイルプロパノール-ポリ[エチレングリコール-コプロピレングリコールエーテル]-アクリレート、ペルフルオロオクチエタノール-ポリ[エチレングリコール-コプロピレングリコールエーテル]-メタクリレート、ペルフルオロオクチルプロパノール-ポリプロピレングリコールエーテル-メタクリレートがある。

【0043】弗素含有成分の割合はコポリマーの総重量を基準として99.8重量%まで、好ましくは0.5～30重量%、特に好ましくは1～20重量%である。

【0044】巨大分子モノマーF)は1つ以上の非連続の繰返し単位および200 g/mol以上の数平均分子量を有するを少なくとも1つのオレフィン性二重結合を持つ官能化されたポリマーである。共重合の際に異なる巨大分子モノマーF)の混合物も使用することができる。巨大分子モノマーは1つ以上の繰返し単位で構成されておりそしてポリマーを特徴付ける分子量分布を有

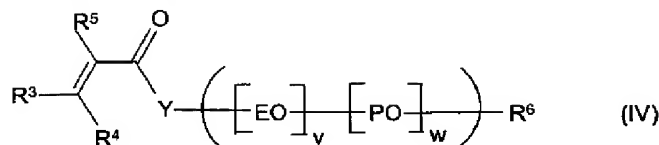
するポリマー構造であることが重要である。



で表される化合物であることが好ましい。

【0046】式中、 R^1 はラジカル重合法でポリマー構造を形成するのに適する、ビニル系不飽和化合物の群からの重合性官能基である。 R^1 はビニル、アリル、メタリル、メチルビニル、アクリル、メタクリル、クロトニル、セネシオニル、イタコニル、マレイニル、フマリルまたはスチリル基であるのが有利である。反応性末端基にポリマー鎖を結合させるために適当なブリッジ基 Y が必要である。有利なブリッジ基 Y には、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CH_2-$ 、 $-CH(O)-CH_2-OH$ 、 $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-$ 、 $-O-SO_2-O-$ 、 $-O-S(O)-O-$ 、 $-PH-$ 、 $-P(CH_3)-$ 、 $-PO_3-$ 、 $-NH-$ および $-N(CH_3)-$ 、特に $-O-$ がある。

【0047】巨大分子モノマーのポリマー様中間部分は非連続の繰返し単位 A 、 B 、 C および D によって表される。好ましい繰返し単位 A 、 B 、 C および D はアクリルアミド、メタクリルアミド、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、AMPS、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、アクリルニトリル、マレイン酸、醋酸ビニル（ビニルアルコール）、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルカプロラクタム、スチレン、1、



〔式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は互いに無関係に水素または n -脂肪族、イソ-脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族 ($C_1 \sim C_{30}$) 炭化水素残基である。〕で表されるアクリル性またはメタクリル性単官能化アルキルエトキシレートが有利である。

【0054】 R^3 および R^4 が H または $-CH_3$ 、特に H であるのが有利であり、 R^5 は H または $-CH_3$ でありそして R^6 は n -脂肪族、イソ-脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族 ($C_1 \sim C_{30}$) 炭化水素残基である。

【0045】巨大分子モノマー F は式(III)

3-ブタジエン、イソプレン、イソブテン、ジエチルアクリルアミドおよびジイソプロピルアクリルアミドから誘導される。

【0048】式(III)中の指数 v 、 w 、 x および z を表す化学量論指数は繰返し単位 A 、 B 、 C および D に関する。 v 、 w 、 x および z は互いに無関係に0~500、好ましくは1~30であり、これら4つの指数の合計は平均して ≥ 1 でなければならない。

【0049】巨大分子モノマー鎖にわたる繰返し単位の分布はランダムでも、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状でもよい。

【0050】 R^2 は直鎖状または枝分かれした脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族の ($C_1 \sim C_{50}$) 炭化水素残基、 OH 、 $-NH_2$ または $-N(CH_3)_2$ であるかまたは構造単位 $[-Y-R^1]$ である。

【0051】 R^2 が $[-Y-R^1]$ である場合、コポリマーの架橋に適する二官能性巨大分子モノマーが重要である。

【0052】巨大分子モノマー F としては特に式(IV)

【0053】

【化4】

【0055】 v および w はエチレンオキシド (EO) およびプロピレンオキシド (PO) に関する化学量論係数である。 v および w は互いに無関係に0~500、好ましくは1~30であり、その際に v および w の合計は平均して ≥ 1 でなければならない。巨大分子モノマー鎖上のEO-およびPO-単位の分布はランダムでも、ブロック状でも、交互でもまたは傾斜状でもよい。 Y は上述のブリッジであり、 $-O-$ が特に有利である。

【0056】特に有利な巨大分子モノマー F は式(IV)に従い以下の構造を有している：

記号	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	v	w
(R) LA-030-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ラウリル	3	0
(R) LA-070-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ラウリル	7	0
(R) LA-200-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ラウリル	20	0
(R) LA-250-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ラウリル	25	0
(R) T-08-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-タルク	8	0
(R) T-08-アクリレート	H	H	H	-タルク	8	0
(R) LA-250-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-タルク	25	0
(R) LA-250-クロトネート	-CH ₃	H	-CH ₃	-タルク	25	0
(R) OC-030-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-オクチル	3	0
(R) OC-105-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-オクチル	10	5
(R) Behenyl-010-メタクリレート	H	H	H	-ヘ [*] ヘニル	10	0
(R) Behenyl-020-メタクリレート	H	H	H	-ヘ [*] ヘニル	20	0
(R) Behenyl-010-セネシオニル	-CH ₃	-CH ₃	H	-ヘ [*] ヘニル	10	0
(R) PEG-440-ジ [*] アクリレート	H	H	H	-アクリル	10	0
(R) B-11-50-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ブ [*] チル	17	13
(R) MPEG-750-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-メチル	18	0
(R) P-010-アクリレート	H	H	H	-フェニル	10	0
ホ [*] リク [*] リコール-B-1100-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-ブ [*] チル	25	0
ホ [*] リク [*] リコール-OC-1100-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-オクチル	25	0
(R) MPEG-1000-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-メチル	25	0
(R) MPEG-2000-メタクリレート	H	H	-CH ₃	-メチル	45	0
(R) O-050-アクリレート	H	H	H	-オレイル	5	0

巨大分子モノマーF)としては更に(メタ)アクリル酸と、

SE0単位を持つ(C₁₀~C₁₈)-脂肪アルコールポリグリコールエーテル(Genapol^(R) C-080)

とのエステル

8EO単位を持つ C_{11} -オキソアルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) UD-080) とのエステル

7EO単位を持つ(C_{12} ~ C_{14})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) LA-070) とのエステル

11EO単位を持つ(C_{12} ~ C_{14})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) T-110) とのエステル

8EO単位を持つ(C_{16} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) T-080) とのエステル

15EO単位を持つ(C_{16} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) T-150) とのエステル

11EO単位を持つ(C_{16} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) T-110) とのエステル

20EO単位を持つ(C_{16} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) T-200) とのエステル

25EO単位を持つ(C_{16} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) T-250) とのエステル

25EO単位を持つ(C_{18} ~ C_{22})-脂肪アルコールポリグリコールエーテルおよび/または25EO単位を持つ(C_{16} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテルとのエステル。

【0057】 Genapol^(R) タイプはClariant GmbH社の製品である。

【0058】ここに挙げた幾つかのモノマーがポリマー中で感熱性をもたすので相応するポリマーがLCSTおよび/またはUCST特性を有することを当業者は理解している。以下のリストは感熱性を有するコポリマーを作り出すことのできる最も良く知られた巨大分子モノマーであるが、これらに限定されるものではない：アクリル-またはメタクリル脂肪アルコールエトキシレートエステル、例えば：

8EO単位を持つ(C_{10} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) C-080) とのエステル

8EO単位を持つ C_{11} -オキソアルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) UD-080) とのエステル

7EO単位を持つ(C_{12} ~ C_{14})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) LA-070) とのエステル

8EO単位を持つ(C_{16} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテルとのエステル (Genapol^(R)

T-080)

25EO単位を持つ(C_{16} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテル (Genapol^(R) C-250) とのエステル

25EO単位を持つイソ(C_{16} ~ C_{18})-脂肪アルコールポリグリコールエーテルまたはポリグリコール-B-1100-メタクリレート、ポリグリコール-OC-1100-メタクリレート、^(R) MPEG-1000-アクリレート、^(R) MPEG-2000-メタクリレート、^(R) MPEG-5000-メタクリレートまたはビニル変性ポリマー (ジイソプロピルアクリルアミド)、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよび/またはポリビナリイ (Polyvinyl) -カプロラクタム。

【0059】巨大分子モノマーF)の分子量は200~10⁶ g/mol、好ましくは200~10⁵ g/mol、特に好ましくは200~10000 g/molである。

【0060】適する巨大分子モノマーはコポリマーの総重量を基準として99.8重量%まで、好ましくは0.5~30重量%および70~99.5重量%の範囲内で使用する。特に1~20重量%および65~95重量%の割合が好ましい。

【0061】特に有利な実施態様においては共重合を少なくとも1種類のポリマー性添加物G)の存在下で実施し、その際に添加物G)は本来の共重合の前に重合媒体に全部または一部を溶解して添加する。複数種の添加物G)も同様に本発明に従って使用できる。架橋した添加物G)も同様に使用することができる。添加物G)あるいはそれらの混合物も選択された重合媒体に全部または一部だけ溶解しなければならない。本来の重合段階の間に添加物G)は沢山の機能を示す。一方では本来の重合段階の間に、生じるコポリマー中に過剰架橋したポリマー成分が生成されるのを回避し、もう一方ではグラフト重合の一般的に知られるメカニズムに従って添加物G)はランダムには活性の遊離基によって影響を受ける。このことが、添加物G)次第で多かれ少なかれその大部分をコポリマー中に組み入れさせる。更に適する添加物G)は、ラジカル重合反応の間に生成するコポリマーの溶液パラメータを、平均分子量を高い値にずらせる程に変えるという性質を有している。添加物G)を添加せずに製造された類似のコポリマーと比較して、添加物G)の添加下に製造されたものは有利にも水溶液状態で著しく高い粘度を示す。

【0062】添加物G)としては水および/またはアルコールに溶解するホモおよびコポリマーが有利である。この場合、コポリマーは2種類より多い色々な種類のモノマーよりなるものを意味する。

【0063】特に有利な添加物G)は、醋酸ビニル、ビニルブチラート、ビニルアルコール、N-ビニルホルム

アミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、N-ビニルモルホリド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (DADMAC) および／または [2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド (MAPTAC) のホモ-またはコポリマー；ポリアルキレングリコールおよび／またはアルキルポリグリコールである。

【0064】添加物G)としてはポリビニルピロリドン(例えばLuviskol K15^(R)、K20^(R)およびK30^(R)；製造元BASF)、ポリ(N-ビニルホルムアミド)、ポリ(N-ビニルカプロラクタム)、およびN-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミドおよび／またはアクリル酸よりなり部分的にまたは完全に鹸化されていてもよいコポリマーが特に有利である。

【0065】添加物G)の分子量は $10^2 \sim 10^7$ g/mol、特に $0.5 \times 10^4 \sim 10^6$ g/molであるのが好ましい。

【0066】ポリマー添加物G)の使用量は、共重合の際に重合すべきモノマーの総重量を基準として0.1～90重量%、好ましくは1～20重量%、特に好ましくは1.5～10重量%である。

【0067】コポリマーを製造する場合には、ラジカル重合反応の関係では全く十分に不活性の挙動を示しそして中位または大きい分子量を生ずるのを有利にも許容する有機系および無機系のあらゆる溶剤が使用できる。水；低級アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソ-、第二-および第三ブタノール、特に第三ブタノール；炭素原子数1～30の炭化水素および上記の化合物の混合物を使用するのが有利である。

【0068】特に有利な架橋剤はトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) である。架橋性モノマーの重量割合はコポリマーの総重量を基準として20重量%まで、特に0.05～10重量%、中でも0.1～7重量%である。

【0069】重合媒体としては、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示しそして中位または大きい分子量を生ずるのを有利にも許容する有機系および無機系のあらゆる溶剤が使用できる。水；低級アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソ-、第二-および第三ブタノール、特に第三ブタノール；炭素原子数1～30の炭化水素および上記の化合物の混合物を使用するのが有利である。

【0070】重合反応は常圧あるいは高圧または減圧下で0～150℃、特に10～100℃の温度範囲内で行なうのが有利である。場合によっては重合は保護ガス雰囲気、好ましくは窒素雰囲気でも実施することができ

る。

【0071】重合を開始するためにエネルギーの豊富な電磁線、機械エネルギーまたは通例の化学的重合開始剤、例えば有機系過氧化物、例えばベンゾイルペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、クモールヒドロペルオキシド、ジラウロイルペルオキシドまたはアゾ系開始剤、例えばアゾジイソブチロニトリル (AIBN) を使用することができる。

【0072】同様に無機系過酸化化合物、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ または H_2O_2 、場合によってはそれらと還元剤(例えばヒドロ亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、硫酸鉄(II)等)、または還元性成分として脂肪族または芳香族スルホン酸(例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等)を含有するレッドックス系との組合せが適している。

【0073】重合反応は例えば沈殿重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合またはゲル重合として実施することができる。コポリマーの全体的性質にとって沈殿重合、中でも第三ブタノール中でのそれが特に有利である。

【0074】本発明にとって重要なのは、コポリマー(成分I)がいわゆる相乗作用添加物(成分II)と組合せて予期し得なかった程に優れた熱的会合挙動を発揮することである。相乗作用添加物はアニオン性、カチオン性、非イオン性および／またはベタイン系界面活性剤である。

【0075】第一にコポリマーと相乗作用添加物との組合せは特定の域値温度以上で可逆的な熱的会合重格子(Ueberstruktur)を予期し得なかった程に著しく形成させそしてそれゆえに著しい粘度増加をもたらす。

【0076】驚くべきことに当業者は相乗作用添加物の選択が全く自由であるが、コポリマー／添加物の組合せの選択によって有利にも域値温度および熱的会合効果の強度を制御することができる。

【0077】有利な相乗作用添加物はポリアルキレングリコール(好ましくはPEGsおよびMPEGs、PO/EO-コポリマー)；、アルキルポリグリコール(好ましくはGenapol^(R)タイプ；Clariant GmbH)；アルキルスルホナート、好ましくはラウリルスルファート；エーテルスルファート、特にアルキルエーテル硫酸塩、好ましくはラウリルエーテル硫酸塩；アルキルクワット(Alkylquats)、好ましくはベフェニルクワット(特に好ましくは^(R)KDMP；Clariant GmbH)；ココアミドプロピルベタイン(好ましくは^(R)Genagen CAB；Clariant GmbH)およびエーテルスルファートとベタイン類との混合物がある。上記の各物質の2種類以上のものを組み合わせることも明らかに本発明に属する。

【0078】特に有利な相乗作用添加物はポリアルキレングリコール、中でもPEGsおよびMPEGs、およ

びアルキルポリグリコール、中でも^(R) Genapolタイプがある。好ましいPEGsおよびMPEGsは300以上の分子量を有するものおよび(C₂～C₂₂)ーアルキル鎖を持つ水溶性アルキルポリグリコールである。

【0079】本発明の組成物のコポリマーと相乗作用添加物との重量比は1：1000～1000：1、好ましくは1：100～100：1、特に好ましくは1：10～10：1、中でも1：5～5：1である。

【0080】本発明の組成物は0.01～50重量%、殊に0.1～25重量%、特に0.1～10重量%、中でも0.1～5重量%の相乗作用添加物（成分Iのコポリマー）および0.01～50重量%、好ましくは0.1～25重量%、特に好ましくは0.1～5重量%の成分IIの相乗作用添加物を含有している。

【0081】驚くべきことに本発明者は、本発明の組成物の熱会合効果が組成物の塩含有量によって非常に良好に制御されることを見出した。この組成物が0.1～25重量%、好ましくは1～10重量%、特に好ましくは1～5重量%の塩を含有している。塩としては中でも食塩が有利である。

【0082】本発明の組成物はコポリマーの非常に多様な構造および相乗作用添加物との多岐にわたる組合せによって、界面活性または表面効果の役割が問題とされる殆ど全ての問題提起に対応し得る幅広い潜在的利用性を有している。

【0083】本発明の組成物は、油田化学、化粧品、皮膚用剤、薬剤、洗剤、洗浄剤および植物保護剤である

実施例1：

反応物質	量 (g)
NH ₃ で中和したAMPS	80
Genapol-LA-070-メタクリレート	10
TMPTA	1.8
第三ブタノール	500
ジラウロイルペルオキシド（開始剤）	1

ポリマーを第三ブタノール中で沈殿法によって製造する。この場合にはモノマーを第三ブタノール中に最初に導入し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後にDLPの添加によって開始する。ポリマーを溶剤の吸

更に本発明の対象は組成物を増粘剤として用いることである。

【0084】本発明の別の対象は、剤を増粘させる方法において、該剤を少なくとも1種類の本発明の組成相と混合することを特徴とする方法に関する。

【0085】更に別の本発明の対象は、少なくとも1種類のコポリマーを含有する剤を増粘させる方法において、該剤を少なくとも1種類の相乗作用添加物と混合することを特徴とする上記方法である。

【0086】同様に、少なくとも1種類の相乗作用添加物を含有する剤を増粘させる方法において、該剤を少なくとも1種類のコポリマーと混合することを特徴とする上記方法も本発明の対象である。

【0087】剤を増粘させる本発明の用途および本発明の方法において、本発明の組成物あるいは個々の成分（I）および(II)を高濃度で場合によっては純物質混合物あるいは純物質として使用してもよい。この場合には使用量は、得られる剤中の成分（I）および(II)の最終濃度が上述の有利な値に相応する様に決めるのが有利である。

【0088】本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0089】

【実施例】実施例1～9：実施例1～9はコポリマーに関する。相乗作用物質との組合せではこのコポリマーは熱硬化構造を形成し、特定の域値温度以上で会合構造の形成を可能とする。

【0090】

引除去によっておよび続いての減圧乾燥によって単離する。

【0091】

実施例 2 :

反応物質	量 (g)
NH ₃ で中和したAMP S	8 0
Genapol-LA-070-メタクリレート	1 0
第三ブタノール	5 0 0
ジラウロイルペルオキシド (開始剤)	1

ポリマーを第三ブタノール中で沈殿法によって製造する。この場合にはモノマーを第三ブタノール中に最初に導入し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後にDLPの添加によって開始する。ポリマーを溶剤の吸

引除去によっておおよび続いての減圧乾燥によって単離する。

【0092】

実施例 3 :

反応物質	量 (g)
NH ₃ で中和したAMP S	7 0
N-ビニルピロリドン	5
^(R) Genapol-T-250-メタクリレート	1 5
[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド	1 0
水	5 0 0
Na ₂ S ₂ O ₈ (開始剤)	1
ポリ-N-ビニルピロリドン (^(R) K-30, BASF)	1 0

ポリマーを水中でゲル重合法によって製造する。この場合にはモノマーを水に溶解し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後にペルオキソ二硫酸ナトリウム

の添加によって開始する。ポリマーゲルを次いで粉砕しそして減圧乾燥によって単離する。

【0093】

実施例 4 :

反応物質	量 (g)
AMPS	60
(¹) Genapol-BE-020-メタクリレート	10
(¹) Genapol-T-250-アクリレート	10
[2-(メタクリルアミド)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド	20
シクロヘキサン	200
水	300
(¹) Span 80	1
Na ₂ S ₂ O ₈ (開始剤)	1

ポリマーを水中で乳化重合法によって製造する。この場合にはモノマーを水/シクロヘキサンに(¹) Span 80の使用下に乳化し、反応混合物をN₂で不活性化し、次いで反応を加熱後にペルオキソ二硫酸ナトリウム

の添加によって開始する。ポリマーエマルジョンを次いで蒸留濃縮し(シクロヘキサンが水の共沸剤として働く)そしてそれによってポリマーを単離する。

【0094】

実施例 5 :

反応物質	量 (g)
NH ₃ で中和したAMPS	60
(¹) MPEG-2000-メタクリレート	20
メタクリルオキシピルジメチコン (¹) GP-478、 Genesee Pol. Corp.)	10
ペルフルオルオクチルポリエチレングリコールメタクリレート	5
第三ブタノール	500
AIBN (開始剤)	1

ポリマーを第三ブタノール中で沈殿法によって製造する。この場合にはモノマーを第三ブタノールに最初に導入し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後に

AIBNの添加によって開始する。ポリマーを溶剤の吸引除去および続いての減圧乾燥によって単離する。

【0095】

実施例 6 :

反応物質	量 (g)
NH ₃ で中和したAMPS	80
N-ビニルホルムアミド	5
⁽¹⁾ Genapol-O-150-メタクリレート	5
水	300
MBA	1.8
H ₂ O ₂ /鉄 (開始剤)	1

ポリマーを水中で溶液法によって製造する。この場合にはモノマーを水に溶解し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後に適当なレドックス系によって開始す

実施例 7 :

反応物質	量 (g)
NH ₃ で中和したAMPS	70
⁽¹⁾ Genapol-T-250-アクリレート	10
単官能化 (メタクリル) エトキシ化シロキサン ⁽²⁾ Silvet Y-12867, WITCO)	2.5
ポリエチレングリコールジメタクリレート (M _n = 5000 g/mol)	10
第三ブタノール	500
AIBN	2

ポリマーを第三ブタノール中で沈殿法によって製造する。この場合にはモノマーを第三ブタノール中に最初に導入し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後

る。ポリマー溶液を次いで蒸留濃縮しそして次に減圧乾燥によって単離する。

【0096】

にAIBNの添加によって開始する。ポリマーを溶剤の吸引除去および続いての減圧乾燥によって単離する。

【0097】

実施例 8 :

反応物質	量 (g)
NH ₃ で中和したAMP S	1 0
アクリルアミド	2 0
ポリグリコール-B-1 1 0 0-メタクリレート	7. 5
N-2-ビニルピロリドン	3 0
第三ブタノール	5 0 0
ジラウロイルペルオキシド	2

ポリマーを第三ブタノール中で沈殿法によって製造する。この場合にはモノマーを第三ブタノール中に最初に導入し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後

にDLPの添加によって開始する。ポリマーを溶剤の吸引除去および続いての減圧乾燥によって単離する。

【0098】

実施例 9

反応物質	量 (g)
NH ₃ で中和したAMP S	6 0
ジアリルジメチルアンモニウムクロライド (DADMAC)	1 0
[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]トリメチルアンモニウムクロライド	1 0
⁽¹⁾ Genapol-LA-250-クロトナート	1 0
イソプロパノール	3 0 0
水	2 0 0
ABAH	2
ポリ [アクリル酸-コ-N-ビニルホルムアミド]	7

ポリマーをイソプロパノール/水混合物中で溶液法によって製造する。この場合にはモノマーをイソプロパノール/水中に最初に導入し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後にABAHの添加によって開始する。ポリマーを溶剤混合物の吸引除去および続いての減圧乾燥によって単離する。

【0099】例10～18: 例10～18は選択されたコポリマーの粘度挙動への相乗作用添加物の影響を示している。これによって域値温度および熱会合効果の強さを広い範囲で制御できることが判る。例10および15

は比較例である。

【0100】粘度は100℃でブルックフィールド粘度計でそして200℃までにファン(Fann)50粘度計で測定した。簡単にするために、著しく粘度増加が観察された温度(T_{visk} の欄)および測定された最高粘度(最高粘度の欄)だけをここに示す。

【0101】表1: 例10～18

【0102】

【表1】

例	コポリマー	コポリマー の量 (重量%)	相乗作用 添加物	相乗作用 添加物の 量 (重量%)	海塩 (重量%)	T _{visk} [°C]	最高粘度 [mPas]
10	実施例 2	2	*Genapol LA 070	0	3,3	測定不能	15
11	実施例 2	2	*Genapol LA 070	1	3,3	91	260
12	実施例 2	2	*Genapol LA 070	2	3,3	82	1200
13	実施例 2	2	*Genapol LA 070	4	3,3	65	> 1500
14	実施例 2	2	*Genapol LA 200	2	3,3	93	950
15	実施例 8	2	ポリグリコール-B- 1100	0	3,3	測定不能	20
16	実施例 8	2	*Genapol LA 070	2	3,3	98	530
17	実施例 8	2	ポリグリコール-B- 1100	2	3,3	118	610
18	実施例 8	2	ポリグリコール-B- 1100	2	0	153	420

(R) Genapol タイプはClariant GmbH 社のアルキルポリグリコールである。

【0103】例(比較例)10および15は、相乗作用添加物を添加しないと測定可能な熱会合効果が観察されないことを示している。

【0104】例10～13は相乗作用添加物の使用量が熱会合の域値温度およびその最大粘度への影響を具体的に実証している。

【0105】例14は種々の添加物が記載したコポリマーおよび域値温度の場合に粘度をもどの様に変化させるかを示している。

【0106】本発明のポリマーの種類および官能性は、例12と16との比較から判る通り、同様に粘度に著しく影響することを示している。例18は、熱会合性が組成物の塩含有量によってどの程度制御できるかを具体的に説明している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 0 8 F 220/58		C 0 8 F 220/58	4 J 0 2 7
290/06		290/06	4 J 1 0 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
C 0 9 K 3/00	1 0 3	C 0 9 K 3/00	1 0 3 G
C 1 1 D 1/29		C 1 1 D 1/29	
1/62		1/62	
1/72		1/72	
1/90		1/90	
3/37		3/37	

(31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 2 1 . 8
(32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 2 4 . 2
(32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 2 3 . 4
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 2 7 . 7
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 2 6 . 9
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 2 5 . 0
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 3 3 . 1
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 3 1 . 5
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 3 2 . 3
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 3 0 . 7
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 2 9 . 3
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 0 5 9 8 2 8 . 5
 (32)優先日 平成12年12月1日(2000. 12. 1)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31)優先権主張番号 1 0 1 2 7 8 7 6 . 4
 (32)優先日 平成13年6月11日(2001. 6. 11)
 (33)優先権主張国 ドイツ (D E)
 (72)発明者 ロマン・モルシユホイザー
 ドイツ連邦共和国、マインツ、ヤコブ・
 ニッコラウスー ヴェーク、4
 (72)発明者 クリストフ・カイザー
 ドイツ連邦共和国、マインツ、アム・バン
 ゲルト、16ペー
 (72)発明者 マチアス・レッフラー
 ドイツ連邦共和国、ニーデルンハウゼン、
 カルルーデンゲスーストラーセ、13

(72)発明者 カルル・ハインツ・ハイエル
 ドイツ連邦共和国、フランクフルト・ア
 ム・マイン、マイルレンダーストラ
 ーセ、19
 (72)発明者 アランカ・タルディ
 ドイツ連邦共和国、ノイバルク、モンタ
 ストラーセ、6
 (72)発明者 マンフレート・シヤーデ
 ドイツ連邦共和国、クリフトル、アム・デ
 ル・ラントヴェール、23アー
 (72)発明者 ゲルノルト・ボットホフ
 ドイツ連邦共和国、アントリフトタール、
 フィッシュバッヒェル・ストラーセ、30
 Fターム(参考) 4C076 EE14 EE47 EE48 FF17
 4C083 AD01 CC01 EE03
 4H003 AB31 AC08 AD04 AE05 EB28
 EB30 FA30
 4J002 BG121 BN111 BN121 BN181
 BN201 CH012 EV186 EV246
 FD202 FD206 FD312 FD316
 GB00 GB01 GB04 GC00 GT00
 4J011 AA05 HB16 PA69 PA74 PA90
 4J027 AC03 AC06 AF03 AF05 AJ08
 AJ09 BA04 BA05 BA06 BA07
 BA08 BA09 BA13 BA14 BA15
 BA16 BA17 BA19 BA20 BA25
 BA26 BA29 CA03 CA05 CA09
 CB02 CB04 CB05 CB09
 4J100 AB02Q AB07Q AC03Q AC04Q
 AC26Q AG02Q AJ01Q AJ02Q
 AJ08Q AJ09Q AK03Q AK08Q
 AK13Q AL05Q AL08Q AL08R
 AL08T AL09Q AL10Q AL62Q
 AL63Q AL66S AL75Q AL92Q
 AM02Q AM15Q AM19Q AM21P
 AM21Q AM21R AM24Q AN04Q
 AN13Q AN14R AP01Q AP07Q
 AP17S AQ06Q AQ08Q AQ12Q
 AQ12R AQ19Q BA03Q BA08T
 BA09T BA12Q BA13Q BA14Q
 BA15Q BA15T BA16Q BA31Q
 BA32R BA56P BA56Q BA64Q
 BA81S BB18T CA03 CA04
 CA05 CA06 JA00 JA51 JA53
 JA57 JA61